

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л.Д.Курбатова, Ю.Г.Ятлук\*, Д.И.Курбатов

Институт химии твердого тела УрО РАН

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

\*Институт органического синтеза УрО РАН

620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 3 октября 2000 г.

Методом инфракрасной спектроскопии и химического анализа изучена экстракция серной кислоты ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Определены интервалы концентраций серной кислоты, при которых происходит дегидратация дигидратов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и начинается экстракция серной кислоты. Изучен механизм экстракции серной кислоты ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Оценена константа устойчивости экстрагируемого комплекса.

**Курбатова Людмила Дмитриевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

**Область научных интересов:** координационная химия поливалентных элементов V-VI групп в растворах, экстракция.

Автор более 100 научных работ.

**Ятлук Юрий Григорьевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН.

**Область научных интересов:** органические комплексы титана.

Автор 70 научных работ.

**Курбатов Дмитрий Иванович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

**Область научных интересов:** электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 250 научных работ.

При экстракции металлов фосфорорганическими экстрагентами из кислых растворов возможна соэкстракция минеральных кислот. Молекулы экстрагента взаимодействуют с молекулами кислоты, преимущественно с её катионной частью. Как следует из обзора литературных данных, сведения по экстракции серной кислоты ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) отсутствуют. Поскольку растворы серной кислоты находят широкое применение в экстракционной технологии получения чистых соединений редких элементов, то представляет интерес исследовать экстракцию серной кислоты Д2ЭГФК в широком интервале концентраций серной кислоты от 0,01 до 11,0 моль/л.

### Экспериментальная часть

Экстракцию серной кислоты Д2ЭГФК проводили при температуре  $25 \pm 0,5$  °С. Д2ЭГФК предварительно очищали от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты. Экстракцию проводили при соотношении  $V_{\text{орг}}:V_{\text{вод}}=1:1$ . Для приготовления рабочих растворов использовали серную кислоту марки «хч». Содержание серной кислоты в органической фазе определяли объемным методом с хлорфосфаназо III в качестве индикатора. Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord 75 IR» в области  $400-4000$  см<sup>-1</sup>. Исследуемые экстракты помещали между пластинами KRS-6.

### Результаты и их обсуждение

В ИК спектрах чистой Д2ЭГФК имеется полоса поглощения фосфорильной группы  $1225\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{POO}}^{\text{as}}$ ) и  $1020\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{POO}}^{\text{s}}$ ), а также фермирезонансные компоненты полосы  $\nu_{\text{OH}}$  при  $2660$ ,  $2260$ ,  $1700$  и  $1200\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах Д2ЭГФК после ее контактирования с раствором серной кислоты с pH 2,69 и одномолярным раствором серной кислоты имеется полоса поглощения деформационных колебаний молекул воды  $\delta_{\text{(H}_2\text{O)}}$   $1670\text{ см}^{-1}$  и полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{(H}_2\text{O)}}^{\text{s}}$   $3380$  и  $\nu_{\text{(H}_2\text{O)}}^{\text{as}}$   $3200\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с работой [1] эти полосы характерны для мостиковых молекул воды с двумя связанными водородными связями протонами. Мостиковый характер молекул воды подтверждается и повышенной частотой деформационных колебаний  $\delta_{\text{(H}_2\text{O)}}$ , равной  $1660\text{ см}^{-1}$ . С увеличением концентрации серной кислоты в водной фазе ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 1,0$  моль/л) интенсивность полосы валентных колебаний убывает, точно так же понижается и интенсивность полосы деформационных колебаний  $\delta_{\text{(H}_2\text{O)}}$ , и, наконец, при концентрации серной кислоты в водной фазе  $7,0$  моль/л  $\delta_{\text{(H}_2\text{O)}}$  исчезает. Полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{(H}_2\text{O)}}$  становится более размытой и уширяется до  $3600$ – $3200\text{ см}^{-1}$ . Согласно [1] это, по-видимому, указывает на появление в органической фазе молекул воды с одним свободным протоном. Поскольку в органической фазе нами не было обнаружено даже следов серы при увеличении концентрации серной кислоты в водной фазе до  $7,0$  моль/л, то, следовательно, экстракции серной кислоты Д2ЭГФК не наблюдается; по-видимому, происходит дегидратация Д2ЭГФК. При концентрации серной кислоты в водной фазе более  $7,0$  моль/л она начинает экстрагироваться в органическую фазу. Это подтверждается результатами химического анализа органической фазы, а также появлением в ИК спектре экстракта полосы  $585\text{ см}^{-1}$ , которую в соответствии с [2], по-видимому, можно отнести к  $\nu_{\text{(SO}_4\text{)}}$ . С увеличением концентрации серной кислоты в водной фазе интенсивность этой полосы возрастает.

В ИК спектрах Д2ЭГФК после её контактирования с раствором серной кислоты с концентрацией менее  $4,0$  моль/л полоса  $\nu_{\text{POO}}^{\text{as}}$  соответствует значению  $1210$ – $1215\text{ см}^{-1}$ . Увеличение концентрации серной кислоты в водной фазе до  $7,0$  моль/л при-

водит к понижению частоты  $\nu_{\text{POO}}^{\text{as}}$  до  $1200\text{ см}^{-1}$ . В работе [1] показано, что частота POO-группы гидратированных молекул Д2ЭГФК соответствует  $1206\text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu_{\text{POO}}^{\text{as}}$  дегидратированных димеров Д2ЭГФК имеет частоту  $1228\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса была обнаружена нами в ИК спектре органической фазы в виде плеча ( $\nu_{\text{POO}}^{\text{as}} = 1228_{\text{(пл)}}$   $\text{см}^{-1}$ ), поэтому можно полагать, что при низких концентрациях серной кислоты в водной фазе ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 4,0$  моль/л) происходит постепенная дегидратация Д2ЭГФК и в органической фазе находятся гидратированные и дегидратированные димерные молекулы Д2ЭГФК.

При концентрации серной кислоты в водной фазе  $7$  моль/л и более Д2ЭГФК начинает экстрагировать серную кислоту. Поскольку в экстрактах Д2ЭГФК наблюдается смещение полос  $\text{P}=\text{O}$  связей в сторону низких частот, то, по-видимому, имеет место координация протона серной кислоты к обладающему электронодонорными свойствами кислороду [1]. Координируется, вероятно, монопротонированный сульфат-анион, так как в концентрированных растворах серной кислоты ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 9,0$ – $16,0$  моль/л) преобладают монопротонированные сульфат-анионы.

Анализ органической фазы показывает, что в насыщенных серной кислотой экстрактах отношение Д2ЭГФК:серная кислота соответствует 3:1. Это указывает на то, что в органической фазе большая часть молекул Д2ЭГФК не связана в ассоциаты с серной кислотой и находится в виде дегидратированных и гидратированных димеров Д2ЭГФК.

Следует отметить, что ассоциаты серной кислоты с Д2ЭГФК отличаются низкой устойчивостью, которая лишь немного превышает устойчивость молекул дигидрата Д2ЭГФК. Оцененная нами константа устойчивости ассоциатов серной кислоты с Д2ЭГФК соответствует  $\beta = 0,91 \pm 0,08$ .

Таким образом, в результате изучения экстракции серной кислоты Д2ЭГФК нами были установлены интервалы концентраций серной кислоты в водной фазе, при которых происходит дегидратация дигидратов Д2ЭГФК, и начинается экстракция серной кислоты. Изучен механизм экстракции серной кислоты Д2ЭГФК, оценена константа устойчивости образующегося при экстракции комплекса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Попов В.М. Взаимодействие ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и ее триоктиламмониевой соли с водой // Журн. неорганической химии. 1985. Т.30, №.12. С.3066–3070.

2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 151 с.

\* \* \* \* \*